

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-184127

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

G03G 5/14
C08G 73/10
C08L 79/08

(21)Application number : 09-354381

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.12.1997

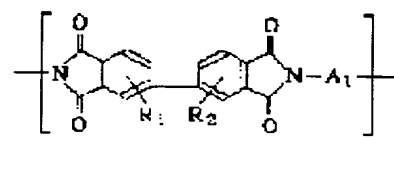
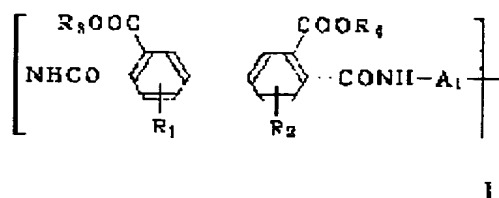
(72)Inventor : GO SHINTETSU
KASHIZAKI YOSHIROU
SEKIDO KUNIHIKO
SENOO AKIHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic photoreceptor having stable excellent potential characteristics in any environment in the range from low temp. and low humidity to high temp. and high humidity and capable of successively forming initial, excellent images by incorporating a resin having specified structures and a resin having cyanoethyl groups into a middle layer.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer on the electrically conductive substrate with a middle layer in-between and the middle layer contains a resin having a polyamic acid or polyamic ester structure having a constituent component of formula I and a polyimide structure having a constituent component of formula II and a resin having cyanoethyl groups. In the formulae I and II, A₁ and A₂ are each a divalent org. group such as aliphatic hydrocarbon, arom. hydrocarbon or a group bonded through such a bonding group, R₁ and R₂ are each H, alkyl, halogen, halomethyl, alkoxy or cyano and R₃ and R₄ are each H, alkyl, alkoxyalkyl or aralkyl.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



4 1 9 9 9 0 4 0 0 0 9 9 1 8 4 1 2 7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-184127

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 G 5/14

1 0 1

G 0 3 G 5/14

1 0 1 D

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

C 0 8 L 79/08

C 0 8 L 79/08

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-354381

(22) 出願日 平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 呉 信哲

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 樫崎 好郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 関戸 邦彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

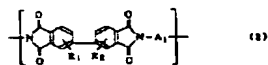
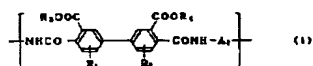
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 全環境下で安定した電位特性、高い感度を有し、フォトメモリーが少なく、優れた画像を長期間形成できる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に中間層を介して感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が式(1)の構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び式(2)の構成成分を有するポリイミド構造を有する樹脂とシアノエチル基を有する樹脂を含有する電子写真感光体、及びこの電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

基を、 R_1 及び R_2 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子などを示す。)



(式(1)中、 A_1 は2価の有機基を、 R_1 及び R_2 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子などを、 R_3 及び R_4 は、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基などを示す。)(式(2)中、 A_1 は2価の有機

1

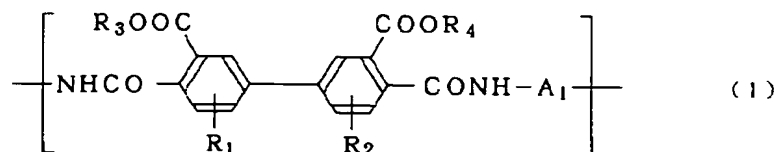
2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に中間層を介して感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が下記式

(1)

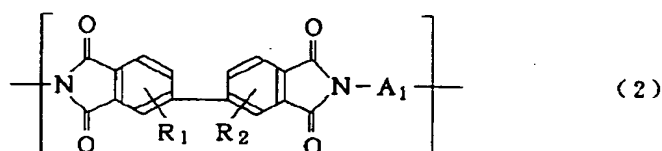
【化 1】



(式中、A₁は2価の有機基を示し、R₁及びR₂は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、R₃及びR₄は同一または異なって、水素原子、アルキ

ル基、アルコキシアルキル基及びアラルキル基を示す。)で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び下記式(2)

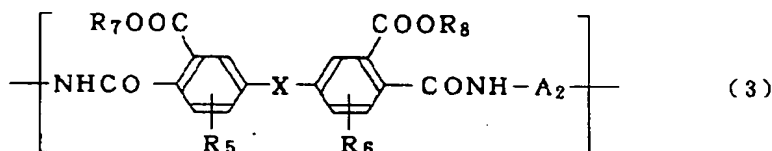
【化 2】



(式中、A₁は2価の有機基を示し、R₁及びR₂は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示

す。)で示される構成成分を有するポリイミド構造を有する樹脂、あるいは下記式(3)

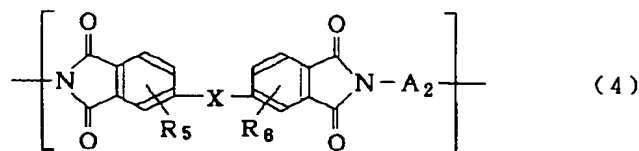
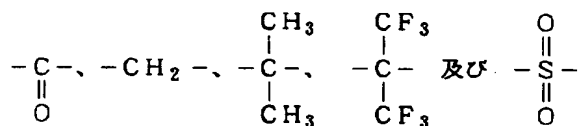
【化 3】



(式中、A₂は2価の有機基を示し、R₅及びR₆は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、R₇及びR₈は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基及びアラルキル基を示し、Xは-O-

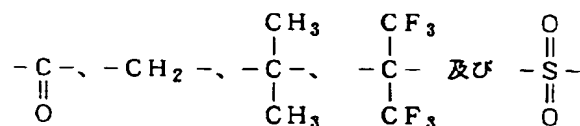
を示す。)で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び下記式(4)

【化 5】



(式中、A₂は2価の有機基を示し、R₅及びR₆は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、Xは-O-

【化 6】



を示す。)で示される構成成分を有するポリイミド構造を有する樹脂とシアノエチル基を有する樹脂を含有する

3

ことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の電子写真感光体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくともひとつの手段を一体に支持し、かつ電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とする装置ユニット。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の電子写真感光体、静電潜像を形成する手段、形成された静電潜像を現像する手段及び現像した像を転写材に転写する手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは特定の樹脂を含有する中間層を有する電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体は、通常、導電性支持体上に感光層を有するが、感光層は一般に非常に薄い層であり、傷や付着物といった支持体表面の欠陥により、感光層の膜厚が不均一になってしまうということがあった。この傾向は、現在の主流である感光層が $0.5\mu\text{m}$ 程度の極めて薄い膜厚を有する電荷発生層と電荷輸送層を有する、所謂機能分離型の感光層においては特に顕著である。

【0003】感光層の膜厚が不均一であれば、当然電位ムラや感度ムラが生じてしまうので、感光層はできる限り均一に形成する必要がある。

【0004】また、電子写真感光体に求められる重要な特性として、繰り返し使用の際の明部電位及び暗部電位の安定性が挙げられる。

【0005】これらの電位が安定していないと、画像濃度が安定しなかったり、画像にカブリが生じたりしてしまう。

【0006】そこで、支持体と感光層の間に、支持体表面の欠陥の被覆、支持体と感光層との接着性の向上、更には、支持体から感光層へのキャリア注入の防止といった機能を有する中間層を設けることが提案されている。

【0007】従来、この中間層に用いる樹脂としては、ポリアミド（特開昭 48-47344 号公報及び特開昭 52-25638 号公報）、ポリエステル（特開昭 52-20836 号公報及び特開昭 54-26738 号公報）、ポリウレタン（特開昭 53-89435 号公報及

4

び特開平 2-115858 号公報）、第 4 級アンモニウム塩含有アクリル系重合体（特開昭 51-126149 号公報）及びカゼイン（特開昭 55-103556 号公報）などが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の材料を中間層として用いた電子写真感光体は、温湿度の変化に応じて中間層の電気抵抗が変化してしまうことから、低温低湿下から高温高湿下の全環境において安定して優れた電位特性を有し、優れた画像を形成し得る電子写真感光体を作成することが困難であった。

【0009】例えば、中間層の電気抵抗が増大し易い低温低湿下において感光体を繰り返し使用した場合には、中間層には電荷が残留し易くなり、明部電位及び残留電位が上昇してしまう。その結果、正規現像ではコピー画像にカブリを生じたり、反転現像では画像が薄くなったたりして、所定の画質を有する画像が継続的に得られないという問題があった。

【0010】一方、中間層の電気抵抗が低下し易い高温高湿下においては、中間層のバリアー機能が低下し、支持体からのキャリア注入が増加し易くなり、暗部電位が低下してしまう。その結果、正規現像では画像が薄くなったたり、反転現像では画像に黒点状欠陥（黒ボチ）及びカブリを生じたりする。

【0011】また、中間層を設けることにより、低温低湿下における電位の安定性及び高温高湿下における画像上の黒点状欠陥を改善しても、感光体自身の感度の低下を招くことが多かった。

【0012】従って、本発明の目的は、低温低湿下から高温高湿下に至る全環境において、安定して優れた電位特性を発揮すると共に、初期の優れた画像を継続して形成し得る電子写真感光体を提供することにある。

【0013】また、本発明の目的は、支持体への密着性及び成膜性に優れた中間層を介在させることによって、欠陥のない良好な画像を形成し、且つ高感度の電子写真感光体を提供することにある。

【0014】更に、本発明の目的は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【0015】

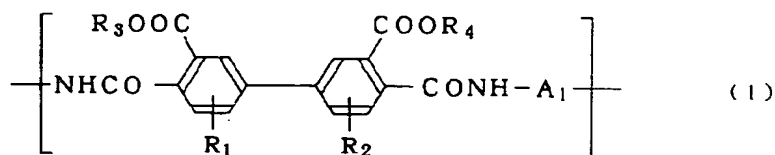
【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、導電性支持体上に中間層を介して感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が下記式（1）

【0016】

【化 7】

5

6

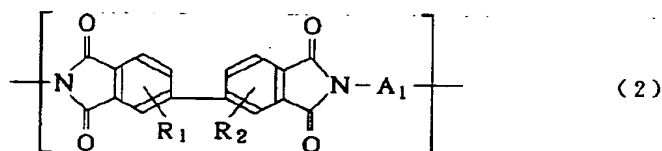


(式中、 A_1 は 2 価の有機基を示し、 R_1 及び R_2 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、 R_3 及び R_4 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基及びアラルキル基を示

す。) で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び下記式 (2)

【0017】

【化8】

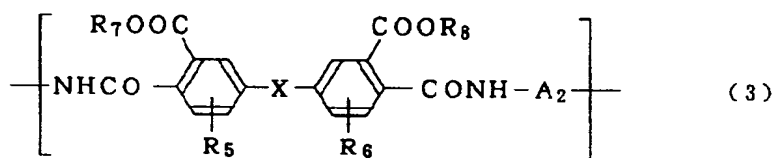


(式中、 A_1 は 2 価の有機基を示し、 R_1 及び R_2 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示す。) で示される構成成分を有するポリイミド構造を有

する樹脂、あるいは下記式 (3)

【0018】

【化9】



(式中、 A_2 は 2 価の有機基を示し、 R_5 及び R_6 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、 R_7 及び R_8 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基及びアラルキル基を示し、 X は $-\text{O}-$ 、

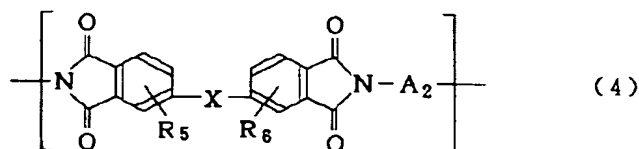
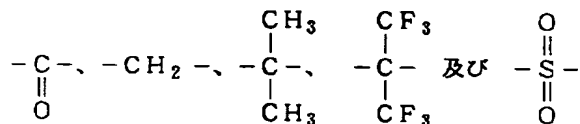
を示す。) で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び下記式 (4)

【0020】

【化11】

【0019】

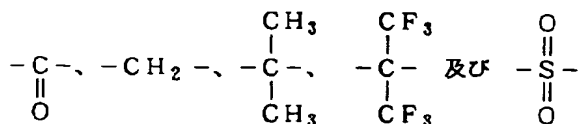
【化10】



(式中、 A_2 は 2 価の有機基を示し、 R_5 及び R_6 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、 X は $-\text{O}-$ 、

【0021】

【化12】



を示す。) で示される構成成分を有するポリイミド構造

7

を有する樹脂とシアノエチル基を有する樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0022】また、本発明は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置である。

【0023】

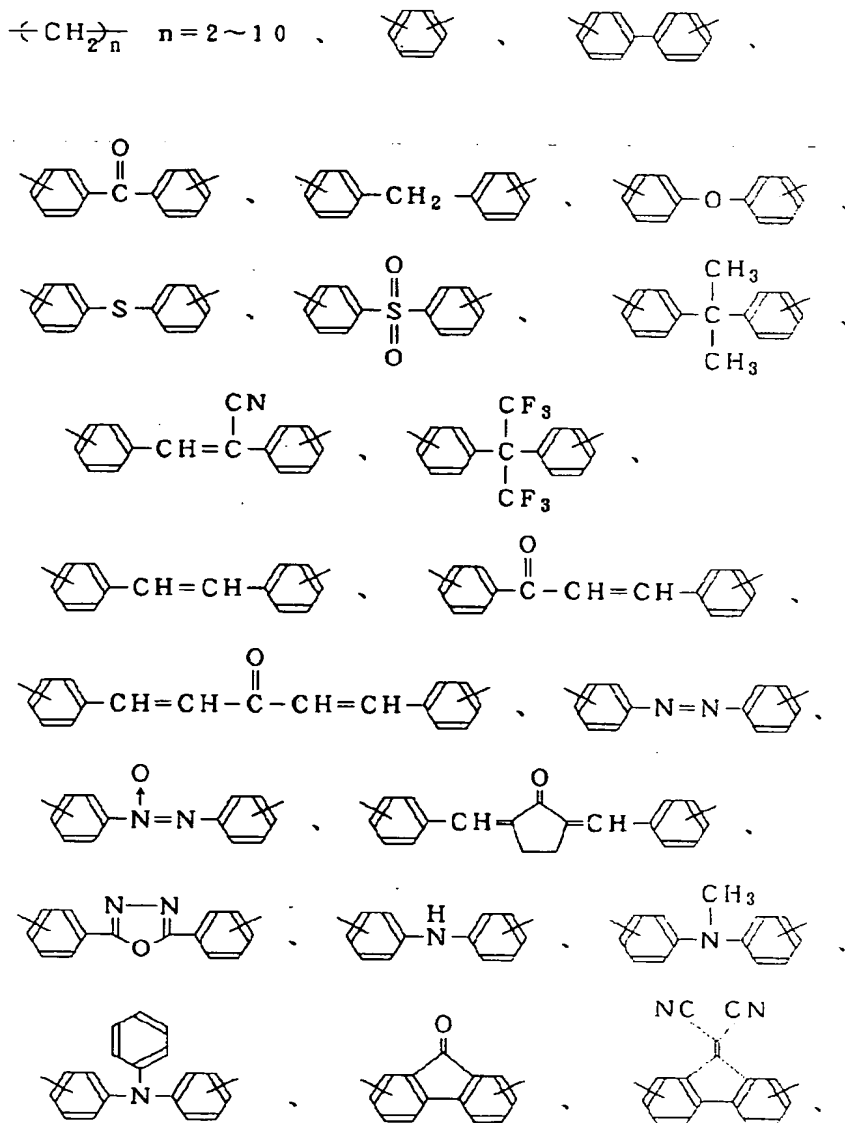
【発明の実施の形態】上記式(1)、(2)、(3)及び(4)中、 A_1 及び A_2 は2価の有機基を示し、有機

8

基としては脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基あるいはこれらの結合基を介して結合した基が挙げられる。以下に A_1 及び A_2 の好ましい具体例を挙げるがこれらに限られるものではない。

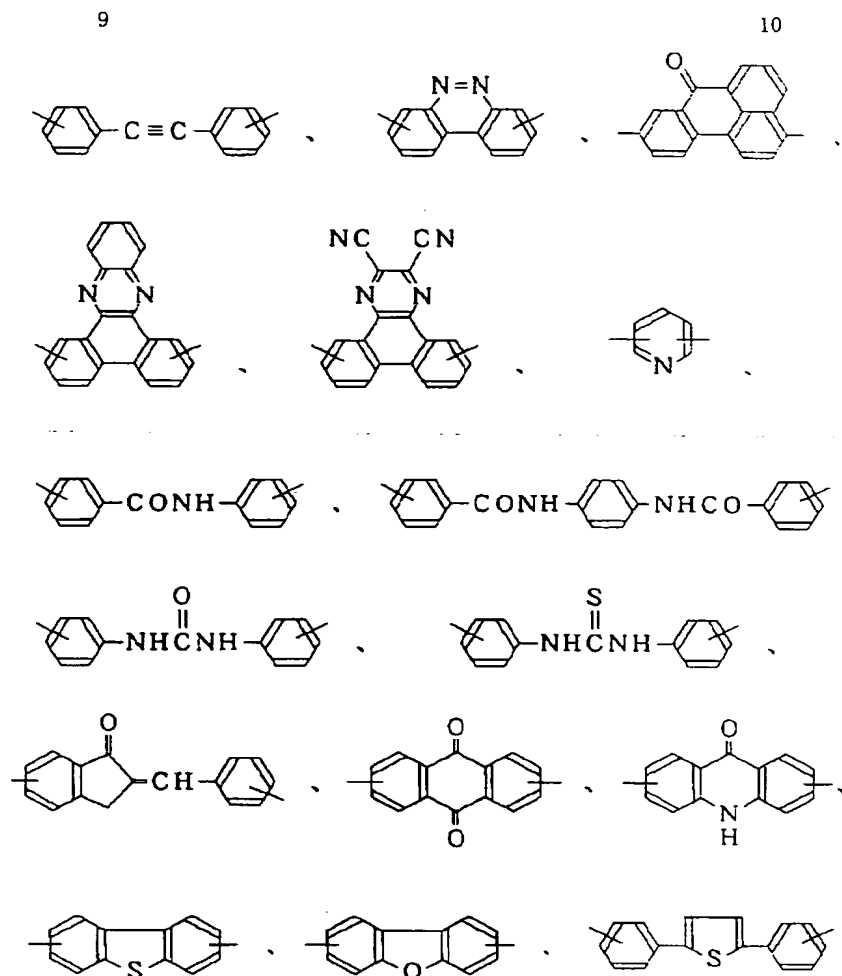
【0024】

【化13】



【0025】

【化14】



【0026】 A_1 及び A_2 は置換基を有してもよく、置換基としてはメチル、エチル及びプロピルなどのアルキル基；フッ素、塩素及び臭素などのハロゲン原子；トリフルオロメチルなどのハロメチル基；メトキシ、エトキシ及びプロポキシなどのアルコキシ基；ジメチルアミノ及びジエチルアミノなどのアルキルアミノ基；アセチル及びベンゾイルなどのアシル基；及びシアノ基などが挙げられる。

【0027】また、式 (1)、(2)、(3) 及び (4) 中、 R_1 、 R_2 、 R_5 及び R_6 は水素原子；メチル、エチル及びプロピルなどのアルキル基；フッ素、塩素及び臭素などのハロゲン原子；トリフルオロメチルなどのハロメチル基；メトキシ、エトキシ及びプロポキシなどのアルコキシ基；及びシアノ基を示す。 R_1 、 R_2 、 R_5 及び R_6 は同一でも異なってもよい。

【0028】また、式 (1) 及び (3) 中、 R_3 、 R_4 、 R_7 及び R_8 は水素原子；メチル、エチル及びブ

ロピルなどのアルキル基；メトキシエチルなどのアルコキシアルキル基；及びベンジルなどのアラルキル基を示す。 R_3 、 R_4 、 R_7 及び R_8 は同一でも異なってもよい。

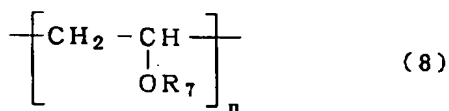
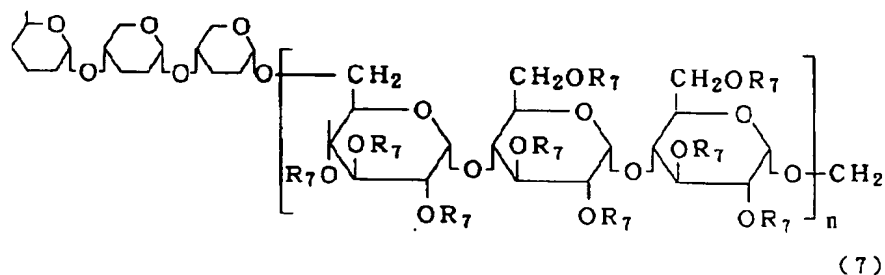
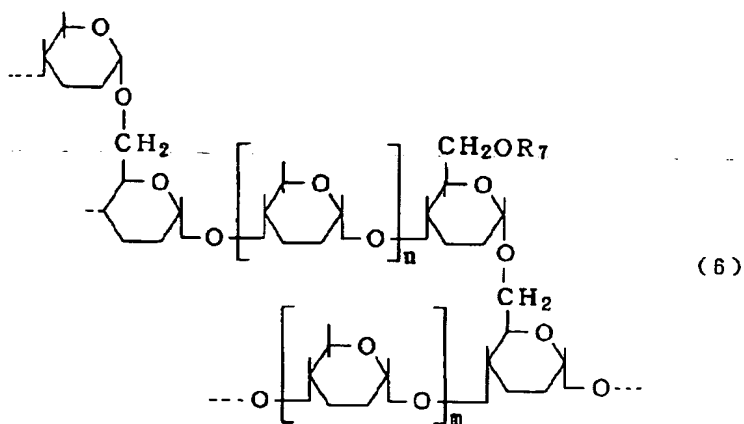
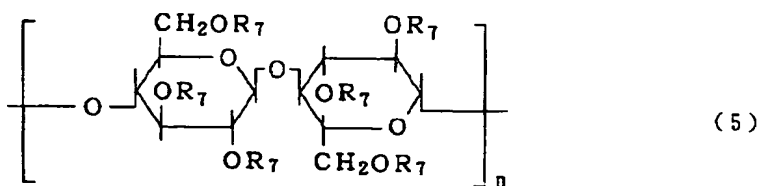
【0029】式 (1) 及び (2) で示される構造を有する樹脂あるいは式 (3) 及び (4) で示される構造を有する樹脂（以下、本発明の樹脂ともいう）の数平均分子量は 500～100,000 であることが好ましく、特に 10,000～50,000 であることが好ましい。

【0030】シアノエチル基を有する樹脂としては、シアノエチル基を導入した下記式 (5)、(6)、(7) 及び (8) のセルロース系、デンプン系及びポリビニルアルコール系などが挙げられる。

【0031】

【化15】

12



【0032】式(5)、(6)、(7)及び(8)中、 R_7 は同一または異なって、シアノエチル基及び水素原子を示す。ただし、 R_7 の少なくともひとつはシアノエチル基を示す。


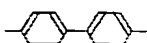
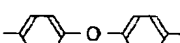
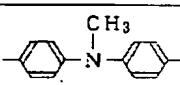
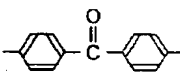
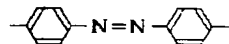
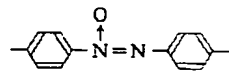
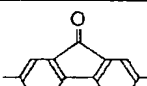
【００３３】本発明により、優れた環境安定性と高い感度を有する電子写真感光体を得ることができるが、その理由は、式（１）または（３）で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造が、導電性支持体からの正孔の注入を阻止し、電荷発生物質の作用により発生したキャリアの解離と中間層へのエ

クトロンの注入を円滑にさせると共に、式(2)または(4)で示される構成成分を有するポリイミド構造が密なパッキングをとることにより、上記キャリアの解離、エレクトロンの注入及び移動を円滑にし、水分にも影響されにくくなったためと考えられる。

【0034】以下に、本発明の樹脂の好ましい具体例を挙げるが、これらに限られるものではない。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

例示 化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃ 及び R ₄	A ₁
1	H	H	H	
2	H	H	H	
3	H	H	H	
4	H	H	H	
5	H	H	H	
6	H	H	H	
7	H	H	H	
8	H	H	H	

【0036】

【表2】

15

16

例示 化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃ 及び R ₄	A ₁
9	H	H	H	
10	H	H	H	
11	H	H	H	
12	H	H	CH ₃	
13	H	H	CH ₃	
14	H	H	C ₂ H ₅	
15	H	H	C ₂ H ₅	
16	H	H	CH ₃	


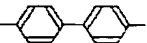
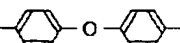
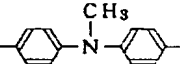
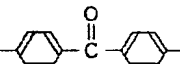
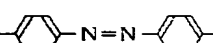
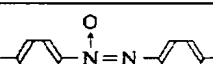
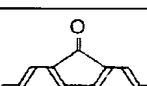
【0037】

【表 3】

例示 化合物 No.	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉ 及び R ₂₀	A
17	H	H	CH ₃	
18	H	H	-CH ₂ -	
19	H	H	C ₈ H ₇	
20	H	H	-CH ₂ -	

【0038】

【表 4】

例示 化合物 No.	R ₅	R ₆	R ₇ 及 R ₈	X	A ₂
21	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
22	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
23	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
24	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
25	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
26	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
27	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
28	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	

【0039】

【表5】


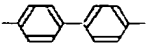
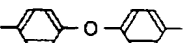
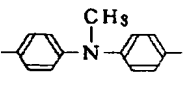
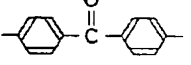
例示 化合物 No.	R ₅	R ₆	R ₇ 及び R ₈	X	A ₁
29	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
30	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
31	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
32	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
33	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	
34	2-CH ₃	2-CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	
35	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
36	H	H	H	-CH ₂ -	$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$

【0040】

【表6】

21

22

例示 化合物 No.	R ₅	R ₆	R ₇ 及び R ₈	X	A ₂
37	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$
38	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	
39	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	
40	H	H	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	
41	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	
42	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	

【0041】式(1)及び(3)で示される構成成分を有するポリアミド酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの有機極性溶媒中での開環重付加反応により合成される。かかる有機極性溶媒としては、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒；クレゾール及びクロロフェノールなどのフェノール系溶媒；ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。また樹脂の分子量を制御するために水を5%以下含有させて反応を行うこともできる。反応温度は、20～120℃であることが好ましく、特に20～40℃であることが好ましい。

【0042】また、式(1)及び(3)で示される構成成分を有するポリアミド酸エステルは、上記ポリアミド酸とアルコールを適当な触媒の存在下でエステル化することにより合成できる。かかる触媒としては、硫酸や塩酸などの鉱酸及びp-トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。

【0043】本発明に使用されるシアノエチル基を有する樹脂としては、式(5)、(6)、(7)及び(8)のセルロース系、デンプン系及びポリビニルアルコール系などがある。これらのシアノエチル基を有する樹脂は例えばそれぞれの樹脂中に存在する水酸基とアクリロニトリルを反応させて合成することができる。

【0044】式(2)及び(4)で示されるポリイミドは、上記ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルを熱処理することにより合成できる。従って、本発明に使用

される中間層の処理温度は50～400℃であることが好ましく、処理時間は5分～4時間であることが好ましい。

【0045】また、本発明の中間層は、添加剤及び導電性物質などを本発明の効果が得られる範囲の量で含有することができる。導電性物質としては、金属粉体（例えばアルミニウム、銅、ニッケル及び銀など）、金属短繊維、カーボンファイバー、導電性粉体〔例えばカーボンブラック、チタンブラック、グラファイト、金属酸化物及び金属硫化物（例えば酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、硫化亜鉛、硫化銅、酸化マグネシウム及び酸化アルミニウムなど）、及びこれらの金属酸化物や金属硫化物を導電性物質で表面処理したもの、シランカップリング剤やチタンカップリング剤で表面処理したもの、及び還元処理したもの〕などが挙げられる。

【0046】いずれの場合も、本発明の中間層中の本発明の樹脂の含有量は、含有される中間層全重量に対し、10～90重量%であることが好ましく、特に30～70重量%であることが好ましい。

【0047】本発明の中間層の厚さは、電子写真特性及び支持体上の欠陥などを考慮して適宜設定され得るものであるが、0.1～50μmであることが好ましく、特に0.5～30μmであることが好ましい。

【0048】本発明の電子写真感光体の感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する、所謂単一層型、及び電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷

23

輸送物質を含有する電荷輸送層を有する、所謂積層型に大別される。積層型は、更に、導電性支持体、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に有するタイプと導電性支持体、電荷輸送層及び電荷発生層をこの順に有するタイプに分けられる。本発明においては、積層型、特に電荷発生層の上に電荷輸送層を積層したタイプであることが好ましい。

【0049】電荷発生層は、モノアゾ、ビスアゾ及びトリアゾなどのアゾ系顔料；金属フタロシアニン及び無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料；インジゴ及びチオインジゴなどのインジゴ系顔料；アントラントロン及びピレンキノンなどの多環キノ系顔料；ペリレン酸無水物及びペリレン酸イミドなどのペリレン系顔料；スクワリリウム系色素；ピリリウム及びチアピリリウム塩類；及びトリフェニルメタン系色素などの電荷発生物質を、適当な溶剤を用いてバインダー樹脂、例えばポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン及びセルロース系樹脂などの樹脂中に分散させた溶液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。電荷発生層の膜厚は通常 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $0.05\sim 2\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0050】電荷輸送層は、成膜性を有する樹脂の溶液に下記のような電荷輸送物質を溶解した溶液を塗布し、乾燥することによって形成される。電荷輸送物質は電子輸送物質と正孔輸送物質に大別される。電子輸送物質としては、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノン、クロラニル及びテトラシアノキノジメタンなどの電子受容性物質やこれらを高分子化したものが挙げられる。正孔輸送物質としては、ピレン及びアントラセンなどの多環芳香族化合物；カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、ピラゾリン、チアジアゾール及びトリアゾールなどの複素環化合物；p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン及びN, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾールなどのヒドラゾン系化合物； α -フェニル-4'-N, N-ジアミノスチルベン及び5-[4-(ジ-p-トリルアミノ)ベンジリデン]-5H-ジベンゾ[a, d]ジシクロヘプテンなどのスチリル系化合物；ベンジジン系化合物；トリアリールアミン系化合物；トリフェニルアミンあるいはこれらの化合物からなる基を主鎖または側鎖に有するポリマー（例えばポリ-N-ビニルカルバゾール及びポリビニルアントラセンなど）が挙げられる。

【0051】成膜性を有する樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸エステル及びポリスチレンなどが挙げられる。

【0052】電荷輸送層の膜厚は、 $5\sim 40\mu\text{m}$ である

24

ことが好ましく、特に $10\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0053】単一層型の場合には、前述したような電荷発生物質と電荷輸送物質とをバインダー樹脂中に分散及び溶解させた溶液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。

【0054】また、本発明ではポリビニルカルバゾール及びポリビニルアントラセンなどの有機光導電性ポリマー層、前述した電荷発生物質の蒸着層、セレン蒸着層、セレン-テルル蒸着層及びアモルファスシリコン層なども感光層として用いることができる。単一層型の場合、感光層の膜厚は $5\sim 40\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $10\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0055】本発明に用いられる導電性支持体としては、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、チタン、ニッケル、インジウム、金及び白金などが挙げられる。また、こうした金属や合金を、真空蒸着法によって被膜形成したプラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート及びアクリル樹脂など）や、導電性粒子（例えばカーボンブラック及び銀粒子など）を適当なバインダー樹脂と共に上記のようなプラスチック、金属または合金支持体上に被覆した支持体、あるいは導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した支持体などを用いることができる。支持体の形状としてはドラム状、シート状及びベルト状などが挙げられるが、適用される電子写真感光体に最も適した形状にすることが好ましい。

【0056】更に、本発明においては、感光層上に保護層として樹脂層や導電性粒子を含有する樹脂層を積層することもできる。

【0057】上述した各種層の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ビームコーティング法、スピナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法及びブレードコーティング法などが挙げられる。

【0058】図1に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。

【0059】図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段（不図示）からの画像露光4を受ける。こうして感光体1の周面に静電潜像が順次形成されていく。

【0060】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体

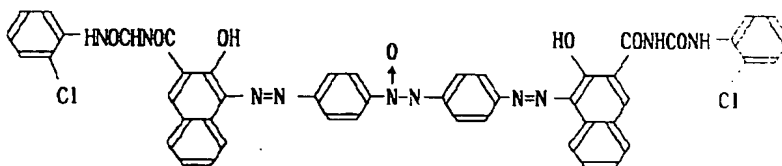
25

1の回転と同期取り出されて給紙された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。

【0061】像転写を受けた転写材7は、感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0062】像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光10により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0063】本発明においては、上述の電子写真感光体1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくとも1つを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール12等の案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ11とすることができる。

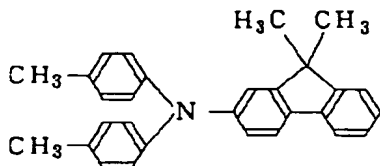


で示されるビスアゾ顔料5部にテトラヒドロフラン90部を加え、サンドミルで20時間分散した。この液にブチラル樹脂（BLS、積水化学工業（株）製）2.5部をテトラヒドロフラン20部に溶かした液を加え、更に2時間分散した。この分散液にシクロヘキサノン100部及びテトラヒドロフラン100部を加えて希釈した溶液を先に形成した中間層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥することによって、膜厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0069】次いで、下記式

【0070】

【化17】



で示されるトリアリールアミン5部とポリカーボネート樹脂（Z-200、三菱瓦斯化学（株）製）5部をモノ

26

【0064】また、画像露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0065】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター及びレーザー製版等電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0066】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

アルミニウム板上に、例示化合物No. 3で示されるポリアミド酸5部（重量部、以下同様）とシアノエチル化ブルラン（信越化学工業（株）製；CR-S）5部とをN、N-ジメチルアセトアミド90部に溶解した液をマイヤーバーで塗布し、140℃で10分間乾燥することによって、膜厚が1μmの中間層を形成した。

【0067】次に、下記式

【0068】

【化16】

クロルベンゼン40部に溶解した液を電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥することによって、膜厚が20μmの電荷輸送層を形成した。

【0071】電子写真感光体を、静電複写機試験装置（Model SP-428、川口電気（株）製）を用いて5kVのコロナ放電で負に帯電させ、1秒間暗所放置した後、ハロゲンランプを用いて照度10 lxの光で露光し、帯電特性を評価した。帯電特性としては、表面電位（ V_0 ）、 V_0 が1/2に減衰するのに必要な露光量、即ち感度（ $E_{1/2}$ ）及び前露光後の電位、即ち残留電位（ V_r ）を測定した。

【0072】結果を表1に示す。

【0073】実施例2～6

例示化合物No. 3のポリアミド酸とシアノエチル化ブルランの代わりに表1に示されるポリアミド酸とシアノエチル基を有する樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0074】結果を表1に示す。

【0075】実施例7～9

例示化合物No. 3のポリアミド酸とシアノエチル化プ

27

ルランの代わりに表1に示されるポリアミド酸またはポリアミド酸エステルとシアノエチル基を有する樹脂を用い、中間層の乾燥を150℃で30分間行い、更に250℃で2時間熱処理することにより中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0076】結果を表1に示す。

表 1

	例示化合物 No	シアノエチル基を有する 樹脂	$E_{1/2}$ (lux · sec)	V_r (V)
実施例1	3	シアノエチル化ブルラン (CR-S)	1.07	0
2	4	"	1.12	0
3	5	"	1.17	0
4	22	シアノエチル化セルロー ス (CR-C)	1.03	0
5	23	"	1.10	0
6	31	"	1.08	0
7	11	シアノエチル化ポリビニ ルアルコール (CR-V)	0.98	0
8	12	"	1.05	0
9	16	"	1.08	0
比較例1	—	—	1.58	0

* CR-C、CR-V：信越化学工業（株）製

【0080】実施例10

アルミニウム板の代わりにアルミニウムシリンダー（外径30mm×長さ360mm）を用い、中間層の乾燥を140℃で30分間行い、中間層の膜厚を2.0μmとした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。尚、各層の塗布は浸漬コーティング法により行った。

【0081】得られた電子写真感光体を、帯電—露光—現像—転写—クリーニングのプロセスを0.8秒のサイクルで行なう正規現像方式の普通紙複写機に装着し、低温低湿環境（15℃、15%RH）下で連続10,000枚の画像出し耐久試験を行った。評価は、初期における暗部電位（ V_D ）の測定、初期及び耐久試験後における明部電位（ V_L ）の測定及び得られた画像の目視による評価をすることにより行った。更に、上記と同様にし

28

【0077】比較例1

中間層を、アルコール可溶性共重合ナイロン（アミランCM-8000、東レ（株）製）5部をメタノール95部に溶解した溶液を用いて形成した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0078】結果を表1に示す。

【0079】

て中間層まで作成したのに対し、基盤目剥離試験（JIS K5400「塗料一般試験法」記載の方法に準拠）を行った。

【0082】結果を表2に示す。

【0083】実施例11～15

実施例2～6で用いた中間層用溶液を使用した以外は、実施例10と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0084】結果を表2示す。

【0085】比較例2

比較例1で用いた中間層用溶液を使用した以外は実施例10と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0086】結果を表2に示す。

【0087】

表 2

	初 期		耐久試験後		剥 離 率 (%)
	V_D (-V)	V_L (-V)	V_L (-V)	画 像	
実施例 10	680	155	160	良 好	0
" 11	685	150	155	良 好	0
" 12	680	160	170	良 好	0
" 13	675	150	160	良 好	0
" 14	680	155	160	良 好	0
" 15	680	155	165	良 好	0
比較例 2	680	180	250	カブリ発生	0

【0088】実施例 16～18

実施例 7～9 で用いた中間層用溶液を用いた以外は、実施例 10 と同様にしてアルミニウムシリンダー上に中間層を形成した。

【0089】次に、オキシチタニウムフタロシアニン顔料 4 部を、ポリビニルブチラール (BX-1、積水化学工業 (株) 製) 2 部をシクロヘキサノン 34 部に溶解した溶液に加え、サンドミルで 8 時間分散した後、テトラヒドロフラン 60 部を更に加えて希釈することにより電荷発生層用溶液を得た。この溶液を中間層上に塗布し、乾燥することによって、膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0090】次いで、実施例 1 と同様にして電荷発生層を形成した。

【0091】得られた電子写真感光体を、帯電－露光－現像－転写－クリーニングのプロセスを 6 秒のサイクル

で行う反転現像方式のレーザービームプリンターに装着し、高温高湿環境 (30°C 、 $85\% \text{RH}$) 下で連続 5,000 枚の画像出し耐久試験を行った。評価は、初期における暗部電位 (V_D) の測定、初期及び耐久試験後における明部電位 (V_L) の測定を行った。表には電位変動の差 (ΔV_D 、 ΔV_L) を示す。絶対値の増加を＋、減少を－で示す。また、初期の画像評価の結果を合せて表に示す。

【0092】結果を 3 表に示す。

【0093】比較例 3

比較例 2 と同様にしてアルミニウムシリンダー上に中間層を形成した以外は、実施例 16 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。

【0094】結果を 3 表に示す。

【0095】

表 3

	5000 枚繰返し特性		画像評価
	ΔV_D (V)	ΔV_L (V)	
実施例 16	-10	0	良 好
" 17	-15	+5	良 好
" 18	-5	0	良 好
比較例 3	-40	-15	カブリ発生

【0096】実施例 19～21

実施例 16～18 で作成した電子写真感光体を蛍光灯 (FVL18 型白色ランプ、松下電器 (株) 製) を用い、部分的に (非光照射部は遮光) 照度 1500 lux で 5 分間光照射し、室温で 5 分間放置した後、レーザービームプリンタ (LBP-SX、キャノン (株) 製) で明部電位における非光照射部と光照射部の電位差を測定した。

【0097】

(フォトメモリー＝|非光照射部－光照射部の電位|)
上記の結果を表 4 に示す。

【0098】比較例 4

実施例 1 で用いた中間層中、例示化合物 No. 3 で示されるポリアミド酸 5 部のみを N, N-ジメチルアセトアミド 95 部に溶解した液を用いた以外は、上記実施例と同様にして感光体を作成し、評価した。

【0099】比較例 5、6

例示化合物 No. 4、5 を用いた以外は比較例 4 と同様

にして感光体を作成し、評価した。

【0100】結果を表4に示す。

【0101】

表 4

	フォトメモリー (V)
実施例 19	20
" 20	10
" 21	10
比較例 4	50
" 5	60
" 6	50

【0102】この結果から明らかなように、実施例19～21の電子写真感光体では比較例4～6と比べてフォトメモリーがかなり低減される。

【0103】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、低温低湿から高温高湿に至る全環境において、安定して高い感度と優れた電位特性を有し、繰り返し使用しても優れた画

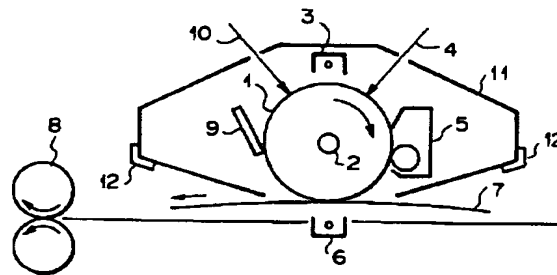
ができる。

【0104】また、本発明の中間層を用いることによって、フォトメモリーに対して良好な特性の電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内